

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-162959

(43)Date of publication of application : 19.06.1998

(51)Int.Cl.

H05B 33/26

(21)Application number : 08-319567

(71)Applicant : IDEMITSU KOSAN CO LTD

(22)Date of filing : 29.11.1996

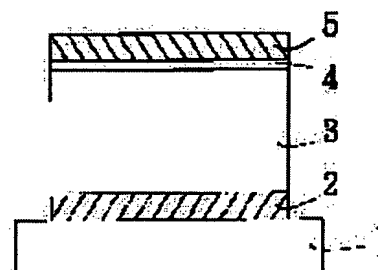
(72)Inventor : HOSOKAWA CHISHIO
MATSUURA MASAhide
SHOJI HIROSHI

(54) ORGANIC ELECTRO-LUMINESCENCE ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an organic EL element having its hightransparency cathode at a low resistance and superior durability by constituting the cathode by an electron implanting electrode layer and a non-crystal translucent conductive layer and making this electrode layer adjacent to an organic layer.

SOLUTION: An organic layer 3 containing an organic luminescence layer is intervened between an anode 2 and a cathode, and the cathode is constituted by an electron implanting electrode layer 4 and a non-crystal translucent conductive film 5. Since the cathode is thus constituted, the electron implanting electrode layer 4 easily degraded is protected by the non-crystal translucent conductive film 5, this electrode layer 4 can be thinned, and as a result a translucent cathode can be produced. The noncrystal translucent conductive film 5 is preferably made of an In-Zn-O based oxide, which is formed by a sputtering method or the like. The electron implanting electrode layer 4 is made of an electron implanting metal, for example, Mg or alkali earth metal oxide, for example BaO or the like.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 26.02.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 07.03.2006

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2006-06289

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 05.04.2006

[Date of extinction of right]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The organic electroluminescent element characterized by being the organic electroluminescent element to which the organic layer containing an organic luminous layer comes to intervene between an anode plate and cathode, and for said cathode consisting of an electronic notes telegram electrode layer and amorphous transperence electric conduction film, and said electronic notes telegram electrode layer touching said organic layer.

[Claim 2] The organic electroluminescent element according to claim 1 characterized by forming the electronic notes telegram electrode layer in the shape of a super-thin film using one sort chosen from the metal, alloy, and alkaline-earth-metal oxide of electron injection nature, or two sorts or more.

[Claim 3] The organic electroluminescent element according to claim 1 characterized by an electronic notes telegram electrode layer being a mixing layer of the organic substance of the one sort or two sorts or more, and electron transport nature which are chosen from the metal, alloy, and alkaline-earth-metal oxide of electron injection nature.

[Claim 4] The organic electroluminescent element according to claim 1 characterized by an electronic notes telegram electrode layer consisting of an island-shape electron injection region.

[Claim 5] The organic electroluminescent element according to claim 1 to 4 characterized by forming the amorphous transperence electric conduction film using an indium (In), zinc (Zn), and the oxide that consists of oxygen (O).

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. **** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the organic electroluminescent element excellent in endurance from which the both sides of a component can take out luminescence.

[0002]

[Description of the Prior Art] Since the electroluminescent element (it is hereafter written as an EL element.) using electroluminescence has the descriptions, such as excelling in shock resistance since visibility is high and it is a perfect solid-state component because of self-luminescence, the utilization as a light emitting device in various displays attracts attention.

[0003] There are an inorganic EL element which uses an inorganic compound as a luminescent material, and an organic EL device using an organic compound in an EL element, among these since the miniaturization which can make applied voltage low substantially is easy for an organic EL device, the utilization research is positively made as a next-generation display device. The configuration to which the laminating of the transparency anode plate is carried out is usually adopted on the substrate using [the configuration of an organic EL device] the glass plate etc. on the basis of the configuration of an anode plate / luminous layer / cathode. In this case, luminescence is taken out at a substrate side.

[0004] By the way, the attempt which makes cathode transparency and takes out luminescence to a cathode side by the reason below recent years is made.

(a) Transparency, then a transparent light emitting device can do an anode plate.

(b) Colors arbitrary as a background color of a transparent light emitting device can be adopted, it can consider also except the time of luminescence as a colorful display, and fanciness is improved.

Moreover, when black is adopted as a background color, the contrast at the time of luminescence improves.

(c) When using a light filter and a color conversion layer, these can be placed on a light emitting device. For this reason, a component can be manufactured, without taking these layers into consideration. As the advantage, in case an anode plate is made to form, substrate temperature can be made high, and thereby, the resistance of an anode plate can be lowered.

[0005] Since the above advantages are acquired by making cathode into transparency, the attempt which creates the organic EL device using transparency cathode is made. The transparent organic EL device which prepared the 2nd electrode layer which becomes JP,8-185984,A from the transparency conductive layer formed the 1st electrode layer which consists of a transparency conductive layer, the electron injection metal layer of a super-thin film, and on it is indicated. And it is ITO (indium tin oxide) and SnO₂ as matter which constitutes these transparency conductive layers. It is indicated. However, these cannot abolish crystallinity even to extent to which an X diffraction peak disappears, but are crystalline substances intrinsically. For this reason, it faces carrying out a laminating to a substrate through an organic layer, and in order to prevent breakage on an organic layer, when substrate temperature is set as about room temperature -100 degree C and vapor-deposited, a transparency conductive layer with high resistivity is formed (in ITO, it becomes more than 1x10⁻³ ohm-cm extent.). And in such an organic EL

device, since a voltage drop occurs with the wiring line of a transparence conductive layer and heterogeneity arises in luminescence, the amelioration which lowers resistivity is called for. Moreover, ITO and SnO₂ Since it is a crystalline substance intrinsically, moisture and oxygen tend to invade from the grain boundary. For this reason, the electron injection metal layer by which a laminating is carried out adjacently tends to receive degradation, and a luminescence defect not arising as a result, or stopping emitting light etc. cannot say it with endurance being enough, but the further amelioration is called for.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The object of this invention solves the above-mentioned conventional technique, and is to offer the organic EL device which has the cathode of low resistance and high transparence. Neither moisture nor oxygen can invade easily again from the transparence electric conduction film which constitutes cathode, and the object of this invention is to offer the organic EL device which is excellent in endurance.

[0007]

[Means for Solving the Problem] this invention persons found out that the above-mentioned technical problem was solved by adopting the transparence electric conduction film amorphous as transparence electric conduction film which constitutes cathode, as a result of repeating research wholeheartedly, in order to solve the above-mentioned technical problem. This invention is completed based on this knowledge.

[0008] That is, the summary of this invention is as follows.

(1) Organic electroluminescent element characterized by being the organic electroluminescent element to which the organic layer containing an organic luminous layer comes to intervene between . anode plate and cathode, and for said cathode consisting of an electronic notes telegram electrode layer and amorphous transparence electric conduction film, and said electronic notes telegram electrode layer touching said organic layer.

(2) Organic electroluminescent element of the aforementioned (1) publication characterized by forming . electronic notes telegram electrode layer in the shape of a super-thin film using one sort chosen from the metal, alloy, and alkaline-earth-metal oxide of electron injection nature, or two sorts or more.

(3) Organic electroluminescent element of the aforementioned (1) publication characterized by . electronic notes telegram electrode layer being a mixing layer of the organic substance of the one sort or two sorts or more, and electron transport nature which are chosen from the metal, alloy, and alkaline-earth-metal oxide of electron injection nature.

(4) Organic electroluminescent element according to claim 1 characterized by . electronic notes telegram electrode layer consisting of an island-shape electron injection region.

(5) Organic electroluminescent element given in either of aforementioned (1) - (4) characterized by forming . amorphous transparence electric conduction film using an indium (In), zinc (Zn), and the oxide that consists of oxygen (O).

[0009]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is explained to a detail. The organic layer in which the organic EL device of this invention contains an organic luminous layer between an anode plate and cathode intervenes, and cathode is constituted by an electronic notes telegram electrode layer and the amorphous transparence electric conduction film, and is realized with the configuration that moreover an electronic notes telegram electrode layer touches an organic layer. Drawing 1 can express this configuration typically. Below, these configurations are explained.

[0010] <Amorphous transparence electric conduction film> The amorphous transparence electric conduction film which constitutes cathode in the organic EL device of this invention is explained first. The amorphous transparence electric conduction film used by this invention is amorphous, and be [what is necessary / just although it has transparency], as described above, it is desirable that resistivity is 5×10^{-4} or less ohm-cm because of abatement of the heterogeneity of luminescence resulting from a voltage drop and it.

[0011] Moreover, as construction material, the oxide film of an In-Zn-O system is desirable. Here, the oxide film of an In-Zn-O system is transparence electric conduction film which consists of amorphous

oxide which contains an indium (In) and zinc (Zn) as a main cation element. As for the atomic ratio $[In/(In+Zn)]$ of In, 0.45-0.90 are desirable. it -- this -- it is because conductivity may become low if out of range. As for especially the atomic ratio $[In/(In+Zn)]$ of In, 0.50-0.90 are desirable in respect of conductivity, and 0.70-0.85 are still more desirable.

[0012] The above-mentioned amorphous oxide may contain only In and Zn substantially as a main cation element, and a valence may contain one or more sorts of 3rd elements more than trivalent [forward]. As an example of said 3rd element, although tin (Sn), aluminum (aluminum), antimony (Sb), a gallium (Ga), germanium (germanium), titanium (Ti), etc. are raised, especially the thing that contains Sn in that conductivity improves is desirable. Moreover, the content of the 3rd element is atomic ratio $[(all\ 3rd\ elements)/(the\ amount\ from\ which\ In+Zn+(all\ 3rd\ elements))]$ becomes 0.2 or less is desirable.) of the total amount. If the atomic ratio of the total amount of the 3rd element exceeds 0.2, conductivity may become low by dispersion of ion. Especially the desirable atomic ratio of the total amount of the 3rd element is 0.1 or less. In addition, since what was crystallized is inferior to conductivity from an amorphous thing even if a presentation is the same, it is necessary to use the amorphous transparence electric conduction film also from this point.

[0013] An above-mentioned amorphous oxide becomes available as transparence electric conduction film by making it a thin film. As for the thickness at this time, it is desirable to be referred to in general as 3-3000nm. It tends to become insufficient [less than 3nm / conductivity], and when it exceeded 3000nm, and light transmission nature falls or an organic EL device is made to transform intentionally or unescapable after the process in which an organic EL device is manufactured, or manufacture; a crack etc. becomes easy to produce it on the transparence electric conduction film. Especially the desirable thickness of the transparence electric conduction film is 5-1000nm, and still more desirable thickness is 10-800nm.

[0014] In the organic EL device of this invention, when cathode is formed through an anode plate and an organic layer on a substrate, the amorphous transparence electric conduction film (oxide film) is formed on an electronic notes telegram electrode layer. As the formation technique of the amorphous transparence electric conduction film, although chemical vapor deposition besides the sputtering method, a sol gel process, the ion plating method, etc. are employable, the sputtering method is more desirable than the viewpoint of things and simple nature with little thermal effect on an organic layer. In this case, it is necessary to take care that an organic layer does not receive breakage by the plasma generated at the time of sputtering. Moreover, since the thermal resistance of an organic layer is low, it is desirable to make temperature of a substrate into 200 degrees C or less.

[0015] RF or DC magnetron sputtering, and reactive sputtering are sufficient as the approach of sputtering, and the presentation of a sputtering target and the conditions of sputtering to be used are suitably chosen according to the presentation of the transparence electric conduction film which is going to form membranes etc. When making the transparence electric conduction film of an In-Zn-O system form by RF or DC magnetron sputtering, it is desirable to use the sputtering target of following (i) - (ii).

[0016] (i) The atomic ratio of an indium is a predetermined thing with the sintered compact target which consists of a constituent of indium oxide and a zinc oxide. Here, although "a thing predetermined in the atomic ratio of an indium" means that from which the atomic ratio $[In/(In+Zn)]$ of In in the film obtained eventually serves as a request value of 0.45-0.90 within the limits, the atomic ratio in a sintered compact target is the thing of 0.50-0.90 in general. This sintered compact target may be a sintered compact which consists of mixture of indium oxide and a zinc oxide, and From one or more sorts of a hexagonal stratified compound expressed with $In_2O_3(ZnO)_m$ ($m=2-20$), may be the sintered compact which becomes substantial and One or more sorts and In_2O_3 of a hexagonal stratified compound which are expressed with $In_2O_3(ZnO)_m$ ($m=2-20$) And/or, you may be the sintered compact which becomes substantial from ZnO. in addition, the reason which limits m to 2-20 in said formula showing a hexagonal stratified compound -- m -- said -- it is because it does not become a hexagonal stratified compound if out of range.

[0017] (ii) Sputtering target which consists of an oxide system disk and one or more sorts of oxide system tablets arranged on this disk. From indium oxide or a zinc oxide, an oxide system disk may

become substantial and From one or more sorts of a hexagonal stratified compound expressed with $\text{In}_2\text{O}_3 (\text{ZnO})_m$ ($m=2-20$), may be the sintered compact which becomes substantial and One or more sorts and In_2O_3 of a hexagonal stratified compound which are expressed with $\text{In}_2\text{O}_3 (\text{ZnO})_m$ ($m=2-20$) And/or, you may be the sintered compact which becomes substantial from ZnO . Moreover, as an oxide system tablet, the same thing as the above-mentioned oxide system disk can be used. The atomic ratio $[\text{In}/(\text{In}+\text{Zn})]$ of In in the film with which an operating rate is obtained eventually is suitably determined that it will become the request value of 0.45-0.80 within the limits by the presentation list of an oxide system disk and an oxide system tablet.

[0018] As for any sputtering target of the above (i) - (ii), it is desirable that the purity is 98% or more. At less than 98%, the resistance to moist heat (endurance) of the film obtained may fall by existence of an impurity, conductivity may fall, or light transmission nature may fall. More desirable purity is 99% or more, and still more desirable purity is 99.9% or more.

[0019] Moreover, when using a sintered compact target, as for the relative density of this target, considering as 70% or more is desirable. Relative density imitates lowering of a membrane formation rate, and deterioration of membraneous quality, and tends to come by less than 70%. More desirable relative density is 85% or more, and is 90% or more still more preferably.

[0020] In order to change variously with the approach of direct sputtering, the presentation of a sputtering target, the property of the equipment to be used, etc., it is difficult to specify generally, but when based on the DC direct sputtering method, as for the sputtering conditions in the case of preparing the transparence electric conduction film by the direct sputtering method, it is desirable to set up as follows, for example.

[0021] As for the degree of vacuum and target applied voltage at the time of sputtering, it is desirable to set up as follows. the degree of vacuum at the time of sputtering -- about 1.3×10^{-2} to 6.7×10^0 Pa -- more -- desirable -- 1.7×10^{-2} - 1.3×10^0 Pa extent -- it may be about 4.0×10^{-2} to 6.7×10^{-1} Pa still more preferably. Moreover, as for the applied voltage of a target, 200-500V are desirable. the degree of vacuum at the time of sputtering -- 1.3×10^{-2} to 2×10^0 Pa -- not filling (a pressure being lower than 1.3×10^{-2} to 2×10^0 Pa) -- the stability of the plasma -- bad -- 6.7×10^0 Pa -- being high (a pressure being higher than 6.7×10^0 Pa) -- it becomes impossible to make applied voltage to a sputtering target high Moreover, it may become difficult for target applied voltage to obtain a good thin film less than [200V], or a membrane formation rate may be restricted.

[0022] As a controlled atmosphere, the mixed gas of inert gas, such as argon gas, and oxygen gas is desirable. the case where argon gas is used as inert gas -- the mixing ratio (volume ratio) of this argon gas and oxygen gas -- in general -- 1:1 to 99.99:0.01 -- it is preferably referred to as 9:1 to 99.9:0.1. If it separates from this range, low resistance and the film with high light transmission may not be obtained.

[0023] Substrate temperature is suitably chosen according to the thermal resistance of an organic layer within the limits of the temperature from which the organic layer concerned starts neither deformation nor deterioration with heat. Under at a room temperature, since the device for cooling in substrate temperature is needed separately, a manufacturing cost rises. Moreover, a manufacturing cost rises as substrate temperature is heated to an elevated temperature. For this reason, it is desirable to consider as room temperature -200 degree C.

[0024] By performing direct sputtering on conditions which were mentioned above using sputtering targets, such as the above mentioned (i) - (ii), the transparence electric conduction film made into the object can be prepared on an organic layer.

[0025] A <electronic notes telegram electrode layer>, next an electronic notes telegram electrode layer are explained. An electronic notes telegram electrode layer is a layer of the electrode whose electron injection is possible for the organic layer containing a luminous layer good, in order to obtain a transparence light emitting device, it is desirable that light transmission is 50% or more, and it is desirable for that to use thickness as an about 0.5-20nm super-thin film.

[0026] For example, the layer which set thickness to 1nm - 20nm, using the metal of 3.8eV or less of work functions (metal of electron injection nature), for example, Mg, calcium, Ba, Sr, Li, Yb, Eu, Y, Sc, etc., as an electronic notes telegram electrode layer can be mentioned. In this case, the configuration

which gives 60% or more of especially light transmission is desirable 50% or more.

[0027] The electronic notes telegram electrode layer using the alloy (alloy of electron injection nature) of the metal (two or more sorts are sufficient.) of the 3.8eV or less of the aforementioned work functions and the metal of 4.0eV or more of work functions as other desirable examples can be mentioned.

Although it is sufficient if it is the alloy which can form an electronic notes telegram electrode layer as such an alloy, an aluminium-lithium alloy, a magnesium-aluminium alloy, an indium-lithium alloy, a lead-lithium alloy, a bismuth-lithium alloy, a tin-lithium alloy, an aluminum-calcium alloy, an aluminum-barium alloy, and an aluminum-scandium alloy can be mentioned, for example. Also in this case, it is desirable to set thickness to 1nm - 20nm, and it is desirable to consider as the layer which gives 60% or more of especially light transmission 50% or more.

[0028] When making an electronic notes telegram electrode layer form using an aforementioned metal or an aforementioned alloy, resistance heating vacuum deposition is used suitably. In this case, it is desirable to set up substrate temperature among 10-100 degrees C, and to set up an evaporation rate among 0.05-20nm/second. Moreover, when vapor-depositing especially an alloy, the evaporation rate of two sorts of metals of 2 yuan can be set up according to an individual using vacuum deposition, and it can vapor-deposit. In this case, the evaporation rate of Li, Ba, calcium, Sc, Mg, etc. is set up among 0.01-0.1nm/second, and how to set up the evaporation rate of parent metals, such as aluminum, among 1-10nm/second, and to vapor-deposit it simultaneously can be adopted. Moreover, when vapor-depositing an alloy, the vacuum deposition of 1 yuan can also be used. In this case, beforehand, at a desired rate, the vacuum evaporatio no pellet or granule which taught the metal of electron injection nature to the parent metal is installed in a resistance heating boat or a filament, and heating vacuum evaporatio no is carried out.

[0029] Furthermore, as another desirable gestalt, it is the alkaline-earth-metal oxide of thin film-like electron injection nature, and the super-thin film whose thickness is 0.1nm - 10nm can be mentioned. As said alkaline-earth-metal oxide, Bax Sr1-x O (0< x<1) which mixed BaO, SrO, CuO, and these, and Bax calcium1-x O (0< x<1) can be preferably mentioned as a thing, for example.

[0030] The approach of making it vapor-deposit, introducing oxygen in a vacuum tub, setting a degree of vacuum to 10⁻³ to ten to 4 Pa as the formation technique of an alkaline-earth-metal oxide layer, vapor-depositing alkaline earth metal with resistance heating vacuum deposition, and making oxygen and an alkaline earth react is desirable. Moreover, the approach of producing alkaline earth metal oxide with electron beam vacuum deposition is also employable.

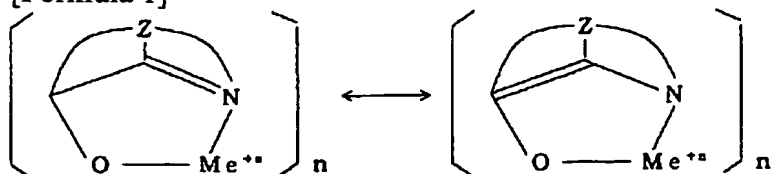
[0031] In addition, about the metal of electron injection nature explained until now, an alloy, and an alkaline-earth-metal oxide, an electronic notes telegram electrode layer can also be formed not only using one sort but using two sorts or more.

[0032] Furthermore, as other desirable examples, an electronic notes telegram electrode layer may be a mixing layer of the metal of electron injection nature, an alloy or an alkaline-earth-metal oxide, and the compound of electron transport nature.

[0033] As the metal of electron injection nature, an alloy, and an alkaline-earth-metal oxide, the above mentioned metal, an alloy, and an alkaline-earth-metal oxide can be mentioned. Moreover, not only one sort but two sorts or more can also be used for these. On the other hand, that the compound of electron transport nature should just be a compound which transmits an electron, as a desirable compound, a chelation oxy-NOIDO compound can be mentioned and what is expressed with a bottom type as a still more suitable compound is mentioned.

[0034]

[Formula 1]



[0035] (Me expresses a metal among a formula and n is the integer of 1-3.) Z shows the atom which completes the nucleus which has at least two fused aromatic rings independently in each case.

Alkali metal like a lithium, sodium, and a potassium, alkaline earth metal like magnesium or calcium, or trivalent metal like boron or aluminum can be mentioned that what is necessary is just 1 - trivalent metal with chelate organization potency as a metal in a formula. Moreover, Z expresses the atom which completes a heterocycle-like nucleus with at least two fused aromatic rings. As a heterocycle-like nucleus which Z completes, an azole ring and an azine ring can be mentioned, for example.

[0036] As said useful chelation oxy-NOIDO compound An aluminum tris oxine, a magnesium screw oxine, bis[(Benzof)-eight quinolinol] zinc, Bis(2-methyl-8-quinolate) aluminum oxide, An indium tris oxine, aluminum tris (5-methyl oxine), Lithium oxine, gallium tris oxine, calcium screw (5-chloro oxine), and Pori [zinc (II)-bis(8-hydroxy-5-KINORI nonyl) methane], dilithium EPINDORI dione, etc. are mentioned.

[0037] Moreover, as for the mixing ratio (weight ratio) of the metal of electron injection nature, an alloy, an alkaline-earth-metal oxide, and the compound of electron transport nature, being referred to as 100:1-1:2 is desirable. As for the mixing layer of the metal of electron injection nature, an alloy, and the compound of electron transport nature, it is desirable to form 2 yuan with simultaneous vacuum deposition. What is necessary is just to set up substrate temperature among 10-100 degrees C.

[0038] Furthermore, as other desirable examples, an electronic notes telegram electrode layer can mention the configuration which is an island-shape electron injection region. Here, as it is indicated in drawing 2 as island shape, it means that the electron injectional compound layer is formed discontinuously and this layer does not cover all the front faces of an organic layer. an island-shape electron injection region -- for example, the metal of the low work function of 3.8eV or less of work functions, an oxide, a HOU-ized metal, a nitriding metal, and silicification -- although a metal etc. is made to form in island shape discontinuously and there is especially no limit about the configuration and size, it has the shape of the shape of a particle, and a crystal, and that whose magnitude is 0.5nm - about 5 micrometers is desirable.

[0039] Moreover, this electron injection region does not show the condition of isolated atom distribution by what points out the shape of a thin film, either. The above-mentioned metal or above-mentioned compound of a low work function points out the condition of distributing on a conductive thin film or in the organic compound layer with the particle-like gestalt. By such distribution, the area in contact with an organic compound layer becomes large, and electron injection nature increases.

[0040] As the metal and alloy of the low work function which constitutes the above-mentioned island-shape electron injection region, the thing of 3.8eV or less of work functions is desirable, for example, can mention the above mentioned metal and the above mentioned alloy. Moreover, as an oxide of a low work function, the oxide of alkali metal or alkaline earth metal is desirable, and CaO, BaO, SrO, etc. can also mention the solid solution of these and other metallic oxides preferably suitably especially.

Furthermore, as the HOU-ized metal and nitriding metal of a low work function, the boride of rare earth, the silicide of rare earth, or TiN is mentioned preferably, for example.

[0041] As the formation approach of an island-shape electron injection region, resistance heating vacuum deposition and electron beam vacuum deposition are employable. A hoe-ized metal, a high-melting nitriding metal, or high-melting oxide is made to form in island shape discontinuously by electron beam evaporation in the case of the latter.

[0042] In the organic EL device of this invention, since cathode consists of an electronic notes telegram electrode layer and amorphous transparence electric conduction film, the electronic notes telegram electrode layer which is easy to deteriorate will be protected by the amorphous transparence electric conduction film, an electronic notes telegram electrode layer can be made thin, and it has as a result the advantage that transparence cathode can be created.

[0043] Moreover, an electron is injected into an organic layer because an electronic notes telegram electrode layer touches an organic layer. Thereby, an EL element is conjointly formed with impregnation of the electron hole from an anode plate side. In the organic EL device of this invention,

although the configuration which carries out an anode plate on a substrate and carries out the laminating of the organic layer on laminating *Perilla frutescens* (L.) Britton var. *crispa* (Thunb.) Decne. is usually adopted, an electronic notes telegram electrode layer is formed on the organic layer which contains an organic luminous layer in this case. Although the formation approach is as aforementioned, it has the sputtering method as other desirable approaches. It faces using this technique and it is necessary to take care that an organic layer does not receive breakage by the plasma.

[0044] In the organic EL device of <organic layer> this invention, the organic layer which intervenes between an anode plate and cathode contains a luminous layer at least. An organic layer may be a layer which consists only of a luminous layer, and may be easy to be the thing of the multilayer structure which carried out the laminating of the hole-injection transporting bed etc. with the luminous layer.

[0045] In this organic EL device, a luminous layer provides the interior of a luminous layer with the field of recombination of the function to in_ which an electron hole can be poured in by the anode plate or the electron hole transporting bed at the time of (1) electric-field impression, and an electron can be poured into it from an electronic injection layer, the transport function, to which the charge (an electron and electron hole) which carried out (2) impregnation is moved by the force of electric field, (3) electrons, and an electron hole, and has the luminescence function tie this to luminescence etc. About the class of luminescent material used for this luminous layer, there is especially no limit and the well-known thing in an organic EL device can be used conventionally.

[0046] Moreover, a hole-injection transporting bed is a layer which consists of an electron hole transfer compound, it has the function to transmit the electron hole poured in from the anode plate to a luminous layer, and many electron holes are poured into a luminous layer by lower electric field by making this hole-injection transporting bed intervene between an anode plate and a luminous layer. Moreover, the electron poured into the luminous layer from the electronic injection layer raises the luminous efficiency of the EL element accumulated near the interface in this luminous layer with the obstruction of the electron which exists in the interface of a luminous layer and a hole-injection transporting bed, and let it be the EL element which was excellent in the luminescence engine performance. About the electron hole transfer compound used for this hole-injection transporting bed, there is especially no limit and it can use a thing conventionally well-known as an electron hole transfer compound in an organic EL device. A hole-injection transporting bed can also be made not only into a monolayer but into a multilayer.

[0047] If, as for a <anode plate> anode plate, a work function shows conductivity 4.8eV or more, there will be especially no limit. That with which the work function combined a metal 4.8eV or more, the transparence electric conduction film (conductive oxide film), or these is desirable. An anode plate may coat a carbon layer that it does not necessarily need to be transparent and black etc.

[0048] As a suitable metal, Au, Pt, nickel, and Pd can be mentioned and In-Zn-O, In-Sn-O, ZnO-aluminum, and Zn-Sn-O can be mentioned as a conductive oxide, for example. Moreover, as a layered product, the layered product of Au and In-Zn-O, the layered product of Pt and In-Zn-O, and the layered product of In-Sn-O and Pt can be mentioned, for example.

[0049] Moreover, as long as an interface with an organic layer is 4.8eV or more of work functions, since it is good, an anode plate may make an anode plate two-layer, and may use the conductive film of 4.8eV or less of work functions for the side which does not touch an organic layer. In this case, alloys, such as metals and aluminum alloys, such as aluminum, Ta, and W, and a Ta-W alloy, etc. can be used.

Moreover, microcrystals, such as amorphous semiconductors, such as doped conductive polymers, such as the doped poly aniline and doped polyphenylene vinylene, and alpha-Si, alpha-SiC, alpha-C, muC-Si, and muC-SiC, etc. can be used preferably. furthermore, Cr 2O3 which is the oxide of black semiconductance, Pr 2O5, NiO, Mn 2O5, and MnO2 etc. -- it can use.

[0050] As for the thickness of an anode plate, it is desirable to be referred to as about 50-300nm. By less than 50nm, resistance may become [thickness] high too much. On the other hand, if it exceeds 300nm, the upside film, for example, an organic layer and cathode, may cause a level difference piece and an open circuit with the level difference produced in an organic EL device at the edge at which the pattern of the anode plate is carried out.

[0051] The organic EL device of <configuration of organic EL device> this invention Although the

object of this invention can be attained if the configuration that the organic layer containing an organic luminous layer intervenes between an anode plate and cathode, cathode is constituted by an electronic notes telegram electrode layer and the amorphous transparence electric conduction film, and moreover an electronic notes telegram electrode layer touches an organic layer is provided Furthermore, other configurations can be added and various functions can be given. The configuration which used the organic EL device of this invention for below is illustrated.

[0052] ** A transparence anode plate / organic layer / electronic notes telegram electrode layer / amorphous transparent electrode ** an anode plate/organic layer -- a /electronic notes telegram electrode layer / amorphous transparent electrode / light filter ** anode plate -- a /organic layer / electronic notes telegram electrode layer / amorphous transparent electrode / color -- a conversion layer ** transparence anode plate / organic layer / electronic notes telegram electrode layer / amorphous transparent electrode a /black optical absorption layer ** transparence anode plate / organic layer -- a /electronic notes telegram electrode layer / amorphous transparent electrode / background color formative layer -- a ** black optical absorption layer / transparence anode plate / organic layer / electronic notes -- a telegram electrode layer / amorphous transparent electrode ** background color formative layer / transparence anode plate -- in the configuration of a /organic layer / electronic notes telegram electrode layer / the amorphous transparent electrode aforementioned ** Since both electrodes are transparence, a transparence display device is formed.

[0053] ** Since in the configuration of ** an anode plate is formed on a support substrate and ejection of luminescence is made to hard flow with a support substrate, it is not necessary to form an anode plate on a light filter or a color conversion layer. Therefore, in case an anode plate is formed, when a process from which substrate temperature becomes 150 degrees C or more can be adopted and the resistance of an anode plate is lowered, there is a big merit. Moreover, since a light filter and a color conversion layer are formed after anode plate formation, they do not need to worry about degradation by adoption of an elevated-temperature process. The configuration of ** is illustrated to drawing 3 . In addition, it is desirable that it is what consists of a transparency polymer containing fluorescence coloring matter as a color conversion layer here, and changes EL luminescent color into another color according to fluorescence.

[0054] Moreover, since auxiliary wiring of those other than an anode plate and TFT (Thin Film Transister) are formed on a substrate with the configuration of ** or ** in the mode which made many pixels constitute, when light is taken out in the direction of a substrate, auxiliary wiring and TFT intercept light, the numerical aperture of optical ejection falls, the brightness of a display becomes small as a result, and there is a fault that image quality falls off. With a substrate, if this invention is used, although ejection of light can be performed towards reverse, light will not be intercepted in this case and the numerical aperture of optical ejection will not fall.

[0055] ** In the configuration of **, since it looks black when a pixel is OFF, incidence outdoor daylight does not reflect but there is an advantage that the contrast of a display improves. The configuration of ** is illustrated to drawing 4 . ** In the configuration of **, various background colors and patterns are employable, and also when a pixel is OFF, it can consider as the display which is excellent in fanciness. The configuration of ** is illustrated to drawing 5 .

[0056] In addition, in the configuration of the aforementioned ** - **, as long as it is not necessary to necessarily stick to an electrode, it may make an interlayer intervene and the effectiveness is discovered, it may detach and a color conversion layer, a light filter, a black optical absorption layer, and the background color formative layer may be installed, as shown in drawing 3 . However, a color conversion layer and a light filter need to be installed in the direction of optical ejection, and a black optical absorption layer and the background color formative layer need to be installed in hard flow with the direction of optical ejection.

[0057]

[Example] Hereafter, the example of this invention is explained.

On the example 1 <production of organic EL device> 25mmx75mmx1mm glass substrate, what produced ITO by 100nm thickness (JIOMA tex company make) was used as what the conductive thin

film has formed on the substrate. Next, after immersing this into isopropyl alcohol and performing ultrasonic cleaning, ultraviolet rays and ozone were used together using UV irradiation opportunity UV-300 by SAMUKO International, and it washed for 30 minutes.

[0058] Subsequently, this glass substrate with an ITO thin film was put in into the commercial vacuum evaporator, and installation and a vacuum tub were decompressed up to 5×10^{-4} Pa in the substrate electrode holder currently installed in this equipment. Beforehand in addition, on the resistance heating boat of a vacuum evaporation system The phthalocyanine of Cu coordination (it is hereafter written as CuPc.) N, N'-bis(3-methylphenyl)-N, N'-diphenyl - (1 and 1'-biphenyl) -4, 4'-diamine (it is hereafter written as TPD.) And an eight-quinolinol aluminum complex (it is written as Alq an aluminum tris oxine and the following.) It put in 200mg at a time, respectively, and the aluminium-lithium alloy (Li content: 2 % of the weight) was put into the resistance heating filament. Each component was vapor-deposited by carrying out sequential heating of these boats and filaments.

[0059] First, 25nm of CuPc(s) was vapor-deposited to the glass substrate with an ITO thin film as a hole-injection transporting bed, then, 40nm of TPD(s) was vapor-deposited as 2nd hole-injection transporting bed, and 60nm of Alq(s) was further vapor-deposited as a luminous layer. Next, the mask was installed on the formed layered product, 7nm of aluminium-lithium alloys was vapor-deposited, and the electronic notes telegram electrode layer was made to form.

[0060] Next, the substrate was transported and set to the substrate electrode holder of another vacuum tub connected with the above-mentioned vacuum evaporator. In addition, a degree of vacuum is maintained in the meantime. The above and another vacuum tub are furnished so that the In-Zn-O system oxide film can be formed by DC magnetron sputtering. The target for making the In-Zn-O system oxide film form is In₂O₃. It is the sintered compact which consists of ZnO, and the atomic ratio [In/(In+Zn)] of In is 0.67. The mixed gas (it is 1000:2.8 at a volume ratio) of the argon gas and oxygen gas of this vacuum tub was introduced until it was set to 3×10^{-1} Pa, the sputtering output was set as 20W, substrate temperature was set as the room temperature, and the amorphous transparence electric conduction film of 200nm of thickness was made to form. In addition, that the In-Zn-O system oxide film is amorphous formed the layered product by the same approach as the above using the glass substrate with which the ITO thin film is not vapor-deposited, and it checked it according to the X diffraction.

[0061] Furthermore, when the layered product which carried out the laminating of an electronic notes telegram electrode layer and the amorphous transparence electric conduction film directly on the glass substrate with an ITO thin film was created using the creation approach of the above mentioned component, and the same approach and the permeability of light with a wavelength of 460nm was measured, it was the thing of 63% and high transparence.

[0062] When field resistance was investigated with the four point probe method which used RORESUTA FP by Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd. about the amorphous transparence electric conduction film formed of the manufacturing method of the <assessment of organic EL device> aforementioned example, they were 17ohm/**. And since thickness was 200nm, it was checked that specific resistance is 3.4×10^{-4} ohm-cm and low resistance.

[0063] Next, when the ITO thin film was made into the anode plate and the electrical potential difference was impressed 8V by using said amorphous transparence electric conduction film as cathode, it is 3.1 mA/cm². When it became current density and being observed from the amorphous transparence electric conduction film side, it is 60 Cd/m². There was luminescence. Luminescence was green luminescence produced from Alq. Furthermore, it is [0064] by which the point emitting [-less] light was not observed with the naked eye when this component was left in the ambient atmosphere of RH (relative humidity) 70% among atmospheric air for 100 hours, but the luminescence engine performance of a component was also maintained. The organic EL device was produced by the same approach as example of comparison 1 example 1. However, instead of making the In-Zn-O system oxide film form, the commercial ITO target was used and the ITO film which is crystalline substance transparence electric conduction film was made to form.

[0065] Then, when the same approach as an example 1 estimated the engine performance of an organic

EL device, field resistance was 130ohm/**. And since thickness was 200nm, it was checked that specific resistance is 2.6×10^{-3} ohm-cm and high resistance. Next, when the electrical potential difference was impressed to this organic EL device 8V, it is 4 mA/cm². When it became current density and being observed from the amorphous transparence electric conduction film side, it is 60 Cd/m². There was luminescence. Luminescence was green luminescence produced from Alq. When this component was left in the ambient atmosphere of RH 70% among atmospheric air for 100 hours, the countless check of the point emitting [-less] light was carried out with the naked eye, and it was checked that there are many luminescence defects.

[0066] The organic EL device of this invention had the high transparency of cathode, and since the amorphous transparence electric conduction film which constitutes cathode was low resistance, luminous efficiency was higher than the above result, since it was still more nearly amorphous, it excelled in endurance and it was checked that it is hard to produce a luminescence defect. By the way, it is known that a luminescence defect will arise by oxidation of an electronic notes telegram electrode layer. With the organic EL device of this invention, since the amorphous transparence electric conduction film is formed on an electronic notes telegram electrode layer and the grain boundary does not exist in this transparence electric conduction film, trespass of oxygen or moisture is prevented and it is thought that the aforementioned result was brought.

[0067] Installation and a vacuum tub were decompressed for the same glass substrate with an ITO thin film as what was used in the example 2 <production of organic EL device> example 1 up to 5×10 to 4 Pa in the substrate electrode holder in a vacuum evaporator like the example 1. In addition, it put CuPc and 200mg of TPD(s) and Alq(s) at a time into the resistance heating boat of a vacuum evaporation system beforehand, respectively, and the aluminium-lithium alloy (Li content: 2 % of the weight) was put into the resistance heating filament.

[0068] First, 25nm of CuPc(s) was vapor-deposited to the glass substrate with an ITO thin film, then 40nm of TPD(s) was vapor-deposited, and 60nm of Alq(s) was vapor-deposited further. Next, the mask was installed on the formed layered product, oxygen was introduced until the degree of vacuum was set to 1×10^{-3} Pa, barium (Ba) was vapor-deposited 1.0nm of thickness, and BaO which is an electronic notes telegram electrode layer was made to form. In addition, Ba reacts with the oxygen which exists in a vacuum tub, and a BaO electronic notes telegram electrode layer is formed.

[0069] Next, the substrate was transported and set to the substrate electrode holder of another vacuum tub connected with the above-mentioned vacuum evaporator. In addition, a degree of vacuum is maintained in the meantime. The above and another vacuum tub are furnished so that the In-Zn-O system oxide film can be formed by DC magnetron sputtering. The target for making the In-Zn-O system oxide film form is In₂O₃. It is the sintered compact which consists of ZnO, and the atomic ratio [In/(In+Zn)] of In is 0.84. The mixed gas (it is 1000:5.0 at a volume ratio) of the argon gas and oxygen gas of this vacuum tub was introduced until it was set to 3×10 to 1 Pa, the sputtering output was set as 20W, substrate temperature was set as the room temperature, and the amorphous transparence electric conduction film of 200nm of thickness was made to form. In addition, that the In-Zn-O system oxide film is amorphous formed the layered product by the same approach as the above using the glass substrate with which the ITO thin film is not vapor-deposited, and it checked it according to the X diffraction.

[0070] <assessment of an organic EL device> -- when field resistance was investigated like the example 1 about the amorphous transparence electric conduction film formed of this manufacturing method, they were 16ohm/**. And since thickness was 200nm, it was checked that specific resistance is 3.2×10^{-4} ohm-cm and low resistance.

[0071] Next, when the ITO thin film was made into the anode plate and the electrical potential difference was impressed 8V by using said amorphous transparence electric conduction film as cathode, it is 3.0 mA/cm². When it became current density and being observed from the amorphous transparence electric conduction film side, it is 80 Cd/m². There was luminescence. Luminescence was green luminescence produced from Alq. Furthermore, when this component was left in the ambient atmosphere of RH 70% among atmospheric air for 100 hours, with the naked eye, the point emitting [-

less] light was not observed, and the luminous efficiency of a component did not fall, either, but the luminescence engine performance was maintained.

[0072] Installation and a vacuum tub were decompressed for the same glass substrate with an ITO thin film as what was used in the example 3 <production of organic EL device> example 1 up to 5×10 to 4 Pa in the substrate electrode holder in a vacuum evaporator like the example 1. In addition, it put CuPc and 200mg of TPD(s) and Alq(s) at a time into the resistance heating boat of a vacuum evaporation system beforehand, respectively, and the aluminium-lithium alloy (Li content: 2 % of the weight) was put into the resistance heating filament.

[0073] First, 25nm of CuPc(s) was vapor-deposited to the glass substrate with an ITO thin film, then 40nm of TPD(s) was vapor-deposited, and 60nm of Alq(s) was vapor-deposited further. Next, the mask was installed on the formed layered product, Alq which is an electron transport nature compound in the evaporation rate of 1.4nm/second about the magnesium (Mg) which is an electronic notes payment group was vapor-deposited simultaneous in 0.1nm/[in a second], and it considered as the mixed electronic notes telegram electrode layer of 10nm of thickness.

[0074] Next, the substrate was transported and set to the substrate electrode holder of another vacuum tub connected with the above-mentioned vacuum evaporator. In addition, a degree of vacuum is maintained in the meantime. The above and another vacuum tub are furnished so that the In-Zn-O system oxide film can be formed by DC magnetron sputtering. The target for making the In-Zn-O system oxide film form is In₂O₃. It is the sintered compact which consists of ZnO, and the atomic ratio [In/(In+Zn)] of In is 0.84. The mixed gas (it is 1000:5.0 at a volume ratio) of the argon gas and oxygen gas of this vacuum tub was introduced until it was set to 3×10 to 1 Pa, 1 W/cm² and substrate temperature were set as the room temperature for the sputtering output, and the amorphous transparence electric conduction film of 200nm of thickness was made to form. In addition, that the In-Zn-O system oxide film is amorphous formed the layered product by the same approach as the above using the glass substrate with which the ITO thin film is not vapor-deposited, and it checked it according to the X diffraction.

[0075] <assessment of an organic EL device> -- when field resistance was investigated like the example 1 about the amorphous transparence electric conduction film formed of this manufacturing method, they were 20ohm/**. And since thickness was 200nm, it was checked that specific resistance is 4.0×10^{-4} ohm-cm and low resistance.

[0076] Next, when the ITO thin film was made into the anode plate and the electrical potential difference was impressed 8V by using said amorphous transparence electric conduction film as cathode, it is 2.9 mA/cm². When it became current density and being observed from the amorphous transparence electric conduction film side, it is 60 Cd/m². There was luminescence. Luminescence was green luminescence produced from Alq. Furthermore, when this component was left in the ambient atmosphere of RH 70% among atmospheric air for 100 hours, with the naked eye, the point emitting [- less] light was not observed, and the luminous efficiency of a component did not fall, either, but the luminescence engine performance was maintained.

[0077] Installation and a vacuum tub were decompressed for the same glass substrate with an ITO thin film as what was used in the example 4 <production of organic EL device> example 1 up to 5×10 to 4 Pa in the substrate electrode holder in a vacuum evaporator like the example 1. In addition, it put CuPc and 200mg of TPD(s) and Alq(s) at a time into the resistance heating boat of a vacuum evaporation system beforehand, respectively, and the aluminium-lithium alloy (Li content: 2 % of the weight) was put into the resistance heating filament.

[0078] First, 25nm of CuPc(s) was vapor-deposited to the glass substrate with an ITO thin film, then 40nm of TPD(s) was vapor-deposited, and 60nm of Alq(s) was vapor-deposited further. Next, the mask was installed on the formed layered product, and the aluminum-Li alloy was vapor-deposited so that it might become 2nm of thickness. However, in this example, it was made to vapor-deposit so that it may become discontinuous at island shape, and considered as the electronic notes telegram electrode layer.

[0079] Next, the substrate was transported and set to the substrate electrode holder of another vacuum tub connected with the above-mentioned vacuum evaporator. In addition, a degree of vacuum is

maintained in the meantime. The above and another vacuum tub are furnished so that the In-Zn-O system oxide film can be formed by DC magnetron sputtering. The target for making the In-Zn-O system oxide film form is In₂O₃. It is the sintered compact which consists of ZnO, and the atomic ratio [In/(In+Zn)] of In is 0.84. The mixed gas (it is 1000:5.0 at a volume ratio) of the argon gas and oxygen gas of this vacuum tub was introduced until it was set to 3×10^{-1} Pa, 1 W/cm² and substrate temperature were set as the room temperature for the sputtering output, and the amorphous transparency electric conduction film of 200nm of thickness was made to form. In addition, that the In-Zn-O system oxide film is amorphous formed the layered product by the same approach as the above using the glass substrate with which the ITO thin film is not vapor-deposited, and it checked it according to the X diffraction.

[0080] Moreover, about formation of an island-shape electron injection region, in the creation approach of the above-mentioned EL element, the layered product stopped in the phase which vapor-deposited the aluminum-Li alloy was created separately, and it checked being vapor-deposited by island shape with the scanning electron microscope.

[0081] When field resistance was investigated like the example 1 about the amorphous transparency electric conduction film formed of the manufacturing method of the <assessment of organic EL device> aforementioned example, they were 15ohm/**. And since thickness was 200nm, it was checked that specific resistance is 3.0×10^{-4} ohm-cm and low resistance.

[0082] Next, when the ITO thin film was made into the anode plate and the electrical potential difference was impressed 8V by using said amorphous transparency electric conduction film as cathode, it is 3.8 mA/cm². When it became current density and being observed from the amorphous transparency electric conduction film side, it is 65 Cd/m². There was luminescence. Luminescence was green luminescence produced from Alq. Furthermore, when this component was left in the ambient atmosphere of RH 70% among atmospheric air for 100 hours, with the naked eye, the point emitting [less] light was not observed, and the luminous efficiency of a component did not fall, either, but the luminescence engine performance was maintained.

[0083]

[Effect of the Invention] Since the organic EL device of this invention has the cathode of low resistance and high transparency, it can take out luminescence from both sides of a component efficiently. Moreover, it excels in endurance. For this reason, the organic EL device of this invention is used suitable for the display of information machines and equipment etc.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the sectional view showing the configuration of an example of the organic EL device of this invention.

[Drawing 2] In the organic EL device of this invention, an island-shape electron injection region is the sectional view showing the configuration of an example in the case of existing in the interface of the amorphous transparency electric conduction film and an organic layer.

[Drawing 3] It is the sectional view in which simplifying and showing an example of the utilization mode of the organic EL device of this invention, and showing the configuration which added the light filter to the outside of the amorphous transparency electric conduction film.

[Drawing 4] It is the sectional view in which simplifying and showing an example of the utilization mode of the organic EL device of this invention, and showing the configuration which equipped the outside of the amorphous transparency electric conduction film with the black absorption layer.

[Drawing 5] It is the sectional view in which simplifying and showing an example of the utilization mode of the organic EL device of this invention, and showing the configuration which equipped the outside of a transparency anode plate with the background color formative layer.

[Description of Notations]

- 1: Substrate
- 2: Anode plate
- 3: Organic layer
- 4: Electronic notes telegram electrode layer
- 5: Amorphous transparency electric conduction film
- 6: Island-shape impregnation region
- 7: Light filter
- 8: Black optical absorption layer
- 9: Background color formative layer

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

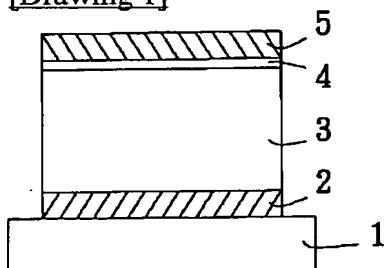
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. **** shows the word which can not be translated.

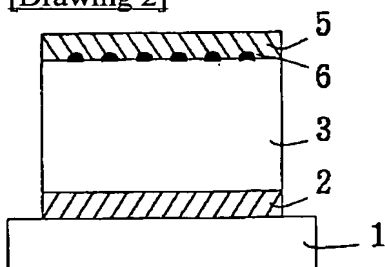
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

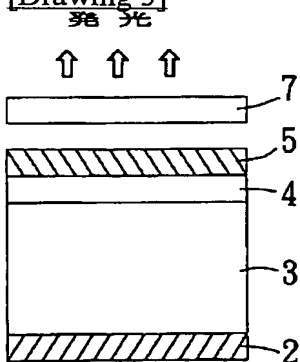
[Drawing 1]



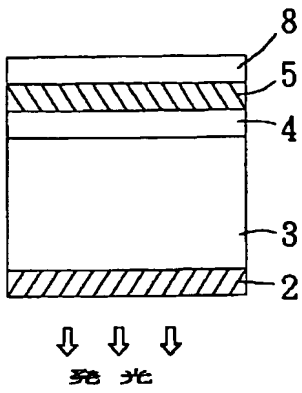
[Drawing 2]



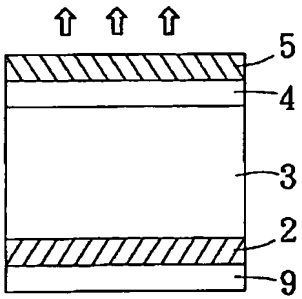
[Drawing 3]



[Drawing 4]



[Drawing 5]
発光



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-162959

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月19日

(51) Int.Cl.⁶
H 0 5 B 33/26

識別記号

F I
H 0 5 B 33/26

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平8-319567

(22) 出願日 平成8年(1996)11月29日

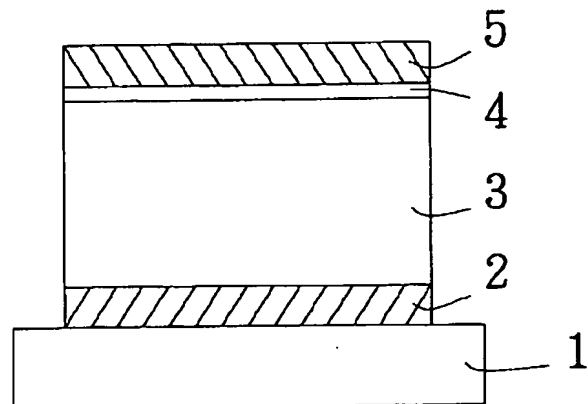
(71) 出願人 000183646
出光興産株式会社
東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
(72) 発明者 細川 地潮
千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
(72) 発明者 松浦 正英
千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
(72) 発明者 東海林 弘
千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
(74) 代理人 弁理士 東平 正道

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【要約】

【課題】 低抵抗かつ高透明な陰極を有するとともに、発光効率および耐久性(耐湿熱性)に優れ、透明発光素子としても利用可能な有機エレクトロルミネッセンス素子(EL素子)の提供。

【解決手段】 陽極と陰極との間に有機発光層を含む有機層が介在してなる有機EL素子であって、前記陰極が電子注入陰極層と非晶質透明導電膜とからなり、かつ前記電子注入陰極層が前記有機層と接する構成を有する有機EL素子を用いる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 陽極と陰極との間に有機発光層を含む有機層が介在してなる有機エレクトロルミネッセンス素子であって、前記陰極が電子注入電極層と非晶質透明導電膜とからなり、かつ前記電子注入電極層が前記有機層と接することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 2】 電子注入電極層が、電子注入性の金属、合金およびアルカリ土類金属酸化物から選ばれる 1 種または 2 種以上を用いて、超薄膜状に形成されていることを特徴とする請求項 1 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 3】 電子注入電極層が、電子注入性の金属、合金およびアルカリ土類金属酸化物から選ばれる 1 種または 2 種以上と電子伝達性の有機物の混合層であることを特徴とする請求項 1 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 4】 電子注入電極層が、島状電子注入域からなることを特徴とする請求項 1 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 5】 非晶質透明導電膜が、インジウム (I n)、亜鉛 (Z n)、酸素 (O) からなる酸化物を用いて、形成されていることを特徴とする請求項 1~4 のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、発光を素子の両側が取り出すことができる、耐久性に優れた有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【0002】

【従来の技術】電界発光を利用したエレクトロルミネッセンス素子（以下、EL素子と略記する。）は、自己発光のため視認性が高く、かつ完全固体素子であるため、耐衝撃性に優れるなどの特徴を有することから、各種表示装置における発光素子としての利用が注目されている。

【0003】EL素子には、発光材料として無機化合物を用いる無機EL素子と、有機化合物を用いる有機EL素子とがあり、このうち、有機EL素子は、印加電圧を大幅に低くし得る小型化が容易であるため、次世代の表示素子としてその実用化研究が積極的になされている。有機EL素子の構成は、陽極／発光層／陰極の構成を基本とし、ガラス板等を用いた基板上に、透明陽極を積層する構成が通常採用されている。この場合、発光は基板側に取り出される。

【0004】ところで、近年以下の理由で、陰極を透明にして発光を陰極側に取り出す試みがなされている。

（ア）陽極を透明とすれば、透明な発光素子ができる。

（イ）透明な発光素子の背景色として任意な色を採用でき、発光時以外もカラフルなディスプレイとすることが

でき、装飾性が改良される。また、背景色として黒を採用した場合には、発光時のコントラストが向上する。

（ウ）カラーフィルターや色変換層を用いる場合は、発光素子の上にこれらを置くことができる。このため、これらの層を考慮することなく素子を製造することができる。その利点として、例えば、陽極を形成させる際に基板温度を高くすることができ、これにより陽極の抵抗値を下げるることができる。

【0005】陰極を透明にすることにより、前記のような利点が得られるため、透明陰極を用いた有機EL素子を作成する試みがなされている。特開平8-185984号公報には、透明導電層よりなる第1の電極層と、超薄膜の電子注入金属層及びその上に形成される透明導電層よりなる第2の電極層を設けた、透明な有機EL素子が開示されている。そして、これらの透明導電層を構成する物質として、ITO（インジウムチンオキシド）やSnO₂が開示されている。しかし、これらはX線回折ピークが消失する程度にまで結晶性をなくすることはできず、本質的に結晶質である。このため、有機層を介して基板に積層するに際して、有機層の損傷を防ぐために基板温度を室温〜100℃近くに設定して蒸着した場合、比抵抗値が高い透明導電層が形成される（ITOでは、 $1 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 程度以上となる。）。そして、そのような有機EL素子においては、透明導電層の配線ラインで電圧降下が発生し、発光に不均一性が生じるため、比抵抗値を下げる改良が求められている。また、ITOやSnO₂は、本質的に結晶質であるため、結晶粒界より水分や酸素が侵入しやすい。このため、隣接して積層される電子注入金属層が劣化をうけ易く、その結果発光欠陥が生じたり、発光しなくなったりするなど、耐久性が十分とはいえず、更なる改良が求められている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記従来技術を解決し、低抵抗かつ高透明の陰極を有する有機EL素子を提供することにある。本発明の目的は、また、陰極を構成する透明導電膜から水分や酸素が侵入しにくく、耐久性に優れた有機EL素子を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、陰極を構成する透明導電膜として非晶質の透明導電膜を採用することにより、上記の課題が解決されることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成させたものである。

【0008】すなわち、本発明の要旨は以下のとおりである。

（1）．陽極と陰極との間に有機発光層を含む有機層が介在してなる有機エレクトロルミネッセンス素子であって、前記陰極が電子注入電極層と非晶質透明導電膜とからなり、かつ前記電子注入電極層が前記有機層と接する

ことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

(2)．電子注入電極層が、電子注入性の金属、合金およびアルカリ土類金属酸化物から選ばれる1種または2種以上を用いて、超薄膜状に形成されていることを特徴とする前記(1)記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

(3)．電子注入電極層が、電子注入性の金属、合金およびアルカリ土類金属酸化物から選ばれる1種または2種以上と電子伝達性の有機物の混合層であることを特徴とする前記(1)記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

(4)．電子注入電極層が、島状電子注入域からなることを特徴とする請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

(5)．非晶質透明導電膜が、インジウム(In)、亜鉛(Zn)、酸素(O)からなる酸化物を用いて、形成されていることを特徴とする前記(1)～(4)のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の有機EL素子は、陽極と陰極との間に有機発光層を含む有機層が介在しており、陰極は電子注入電極層と非晶質透明導電膜とによって構成されており、しかも電子注入電極層が有機層と接するという構成で成り立っている。この構成は、例えば、図1により模式的に表すことができる。以下に、これらの構成について説明する。

【0010】＜非晶質透明導電膜＞まず、本発明の有機EL素子において陰極を構成する非晶質透明導電膜について説明する。本発明で用いる非晶質透明導電膜は、非晶質であって透明性を有するものであればよいが、前記したように、電圧降下とそれに起因する発光の不均一性の排除のため、比抵抗値が $5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることが好ましい。

【0011】また、材質としては、In-Zn-O系の酸化物膜が好ましい。ここで、In-Zn-O系の酸化物膜とは、主要カチオン元素としてインジウム(In)及び亜鉛(Zn)を含有する非晶質酸化物からなる透明導電膜である。Inの原子比 $[In / (In + Zn)]$ は0.45～0.90が好ましい。それは、この範囲外では導電性が低くなる可能性があるからである。Inの原子比 $[In / (In + Zn)]$ は、導電性の点で0.50～0.90が特に好ましく、0.70～0.85が更に好ましい。

【0012】上記非晶質酸化物は、主要カチオン元素として実質的にIn及びZnのみを含有するものであってもよいし、その他に価数が正3価以上の1種以上の第3元素を含有するものであってもよい。前記第3元素の具体例としては、スズ(Sn)、アルミニウム(Al)、アンチモン(Sb)、ガリウム(Ga)、ゲルマニウム

(Ge)、チタン(Ti)等があげられるが、導電性が向上するという点でSnを含有するものが特に好ましい。また、第3元素の含有量は、その総量の原子比 $[(\text{全第3元素}) / (In + Zn + (\text{全第3元素}))]$ が0.2以下となる量が好ましい。第3元素の総量の原子比が0.2を超えると、イオンの散乱により導電性が低くなる場合がある。第3元素の総量の特に好ましい原子比は0.1以下である。なお、組成が同じであっても、結晶化したものは非晶質のものより導電性に劣るので、この点からも非晶質の透明導電膜を使用する必要がある。

【0013】上述の非晶質酸化物は、薄膜にすることで透明導電膜として利用可能となる。このときの膜厚は、概ね3～3000nmとするのが好ましい。それは、3nm未満では導電性が不十分となりやすく、3000nmを超えると光透過性が低下したり、有機EL素子を製造する過程や製造後において故意又は不可避免的に有機EL素子を変形させたときに透明導電膜にクラック等が生じやすくなる。透明導電膜の特に好ましい膜厚は5～1000nmであり、更に好ましい膜厚は10～800nmである。

【0014】本発明の有機EL素子において、基板上に陽極および有機層を介して陰極が形成される場合、電子注入電極層の上に非晶質透明導電膜(酸化膜)が形成される。非晶質透明導電膜の形成手法としては、スパッタリング法その他、化学蒸着法、ゾルゲル法、イオンプレーティング法等を採用できるが、有機層への熱的な影響が少ないことや簡便性の観点より、スパッタリング法が好ましい。この場合、スパッタリング時に発生するプラズマにより有機層が損傷を受けないように注意する必要がある。また、有機層の耐熱性は低いので、基板の温度を200℃以下とするのが好ましい。

【0015】スパッタリングの方法は、RFあるいはDCマグネトロンスパッタリング等でも反応性スパッタリングでもよく、使用するスパッタリングターゲットの組成やスパッタリングの条件は、成膜しようとする透明導電膜の組成等に応じて適宜選択される。RFあるいはDCマグネトロンスパッタリング等によりIn-Zn-O系の透明導電膜を形成させる場合には、下記(i)～(ii)のスパッタリングターゲットを用いることが好ましい。

【0016】(i)酸化インジウムと酸化亜鉛との組成物からなる焼結体ターゲットで、インジウムの原子比が所定のもの。ここで、「インジウムの原子比が所定のもの」とは、最終的に得られる膜におけるInの原子比 $[In / (In + Zn)]$ が0.45～0.90の範囲内の所望値となるものを意味するが、焼結体ターゲットにおける原子比が概ね0.50～0.90のものである。この焼結体ターゲットは、酸化インジウムと酸化亜鉛との混合物からなる焼結体であってもよいし、In₂

O_3 、 $(ZnO)_m$ ($m=2\sim 20$) で表される六方晶層状化合物の1種以上から実質的になる焼結体であってもよいし、 In_2O_3 、 $(ZnO)_m$ ($m=2\sim 20$) で表される六方晶層状化合物の1種以上と In_2O_3 及び/又は ZnO とから実質的になる焼結体であってもよい。なお、六方晶層状化合物を表す前記式において m を $2\sim 20$ に限定する理由は、 m が前記範囲外では六方晶層状化合物とならないからである。

【0017】(ii) 酸化物系ディスクと、このディスク上に配置した1種以上の酸化物系タブレットとからなるスパッタリングターゲット。酸化物系ディスクは、酸化インジウム又は酸化亜鉛から実質的になるものであってもよいし、 In_2O_3 、 $(ZnO)_m$ ($m=2\sim 20$) で表される六方晶層状化合物の1種以上から実質的になる焼結体であってもよいし、 In_2O_3 、 $(ZnO)_m$ ($m=2\sim 20$) で表される六方晶層状化合物の1種以上と In_2O_3 及び/又は ZnO とから実質的になる焼結体であってもよい。また、酸化物系タブレットとしては、上記酸化物系ディスクと同様のものを使用することができる。酸化物系ディスク及び酸化物系タブレットの組成並びに使用割合は、最終的に得られる膜における In の原子比 $[In/(In+Zn)]$ が $0.45\sim 0.80$ の範囲内の所望値となるように適宜決定される。

【0018】前記(i)～(ii)のいずれのスパッタリングターゲットもその純度は98%以上であることが好ましい。98%未満では、不純物の存在により、得られる膜の耐湿熱性(耐久性)が低下したり、導電性が低下したり、光透過性が低下したりすることがある。より好ましい純度は99%以上であり、更に好ましい純度は99.9%以上である。

【0019】また、焼結体ターゲットを用いる場合、このターゲットの相対密度は70%以上とすることが好ましい。相対密度が70%未満では、成膜速度の低下や膜質の低下をまねき易い。より好ましい相対密度は85%以上であり、更に好ましくは90%以上である。

【0020】ダイレクトスパッタリング法により透明導電膜を設ける場合のスパッタリング条件は、ダイレクトスパッタリングの方法やスパッタリングターゲットの組成、用いる装置の特性等により種々変わってくるために一概に規定することは困難であるが、DCダイレクトスパッタリング法による場合には例えば下記のように設定することが好ましい。

【0021】スパッタリング時の真空度およびターゲット印加電圧は以下のように設定することが好ましい。スパッタリング時の真空度は $1.3\times 10^{-2}\sim 6.7\times 10^0$ Pa 程度、より好ましくは $1.7\times 10^{-2}\sim 1.3\times 10^0$ Pa 程度、更に好ましくは $4.0\times 10^{-2}\sim 6.7\times 10^{-1}$ Pa 程度とする。また、ターゲットの印加電圧は200～500Vが好ましい。スパッタリング時の真空度が 1.3×10^{-2} Pa 満たない (1.3×1

0^{-2} Pa よりも圧力が低い) とプラズマの安定性が悪く、 6.7×10^0 Pa よりも高い (6.7×10^0 Pa よりも圧力が高い) とスパッタリングターゲットへの印加電圧を高くすることができなくなる。また、ターゲット印加電圧が200V未満では、良質の薄膜を得るのが困難になったり、成膜速度が制限されることがある。

【0022】雰囲気ガスとしては、アルゴンガス等の不活性ガスと酸素ガスとの混合ガスが好ましい。不活性ガスとしてアルゴンガスを用いるばあい、このアルゴンガスと酸素ガスとの混合比(体積比)は概ね1:1～99.99:0.01、好ましくは9:1～99.9:0.1とする。この範囲を外れると、低抵抗かつ光線透過率の高い膜が得られない場合がある。

【0023】基板温度は、有機層の耐熱性に応じて、当該有機層が熱により変形や変質を起こさない温度の範囲内で適宜選択される。基板温度が室温未満では冷却用の機器が別途必要になるため、製造コストが上昇する。また、基板温度を高温に加熱するにしたがって、製造コストが上昇する。このため、室温～200℃とするのが好ましい。

【0024】前記した(i)～(ii)等のスパッタリングターゲットを用いて上述したような条件でダイレクトスパッタリングを行うことにより、目的とする透明導電膜を有機層上に設けることができる。

【0025】<電子注入電極層>次に、電子注入電極層について説明する。電子注入電極層とは、発光層を含む有機層に良好に電子注入ができる電極の層であり、透明発光素子を得るためには、光線透過率が50%以上であることが好ましく、このためには膜厚を0.5～20nm程度(30

【0026】電子注入電極層としては、例えば、仕事関数3.8eV以下の金属(電子注入性の金属)、例えば、Mg、Ca、Ba、Sr、Li、Yb、Eu、Y、Scなどを用いて膜厚を1nm～20nmとした層を挙げることができる。この場合において、50%以上、特に60%以上の光線透過率を与える構成が好ましい。

【0027】他の好ましい例としては、前記の仕事関数3.8eV以下の金属(複数種でもよい。)と仕事関数4.0eV以上の金属との合金(電子注入性の合金)を用いた電子注入電極層を挙げることができる。このような合金としては、電子注入電極層の形成が可能な合金であれば足りるが、例えば、アルミニウム-リチウム合金、マグネシウム-アルミニウム合金、インジウム-リチウム合金、鉛-リチウム合金、ビスマス-リチウム合金、スズ-リチウム合金、アルミニウム-カルシウム合金、アルミニウム-バリウム合金、アルミニウム-スカンジウム合金を挙げることができる。この場合においても、膜厚を1nm～20nmとすることが好ましく、50%以上、特に60%以上の光線透過率を与える層とすることが好ましい。

【0028】前記の金属または合金を用いて電子注入電極層を形成させる場合、好適には抵抗加熱蒸着法を用いる。この場合、基板温度を10～100℃の間で設定し、蒸着速度を0.05～20nm/秒の間に設定するのが好ましい。また、特に合金を蒸着する場合には、2元蒸着法を用い、2種の金属の蒸着速度を個別に設定して蒸着するすることができる。この場合、Li, Ba, Ca, Sc, Mgなどの蒸着速度を0.01～0.1nm/秒の間に設定し、Al等の母体金属の蒸着速度を1～10nm/秒の間に設定して同時に蒸着するという手法が採用できる。また、合金を蒸着する場合に、1元蒸着法を用いることもできる。この場合、予め所望の割合で電子注入性の金属を母体金属に仕込んだ蒸着ペレットまたは粒状体を抵抗加熱ボートやフィラメントに設置し、加熱蒸着する。

【0029】更に別の好ましい形態としては、薄膜状の電子注入性のアルカリ土類金属酸化物であって、膜厚が0.1nm～10nmの超薄膜を挙げることができる。前記アルカリ土類金属酸化物としては、例えば、BaO, SrO, CuO及びこれらを混合した、Ba_{1-x}Sr_xO (0<x<1) や Ba_{1-x}Ca_xO (0<x<1) を好ましくものとして挙げることができる。

【0030】アルカリ土類金属酸化物層の形成手法としては、抵抗加熱蒸着法によりアルカリ土類金属を蒸着し

ながら、真空槽内に酸素を導入して真空度を10⁻³～10⁻⁴Paとし、酸素とアルカリ土類を反応させながら蒸着させる方法が好ましい。また、アルカリ土類金属酸化物を電子ビーム蒸着法により製膜する方法を採用することもできる。

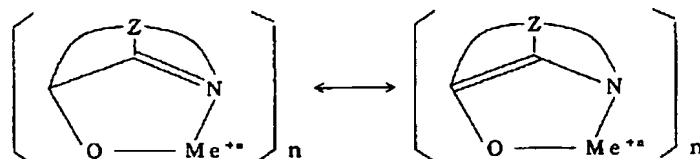
【0031】なお、これまで説明した、電子注入性の金属、合金、アルカリ土類金属酸化物については、1種のみでなく2種以上を用いて電子注入電極層を形成することもできる。

【0032】更に他の好ましい例として、電子注入電極層は、電子注入性の金属、合金あるいはアルカリ土類金属酸化物と電子伝達性の化合物との混合層であってもよい。

【0033】電子注入性の金属、合金、アルカリ土類金属酸化物としては、前記した金属、合金、アルカリ土類金属酸化物を挙げることができる。また、これらは、1種のみでなく2種以上を用いることもできる。一方、電子伝達性の化合物は、電子を伝達する化合物であればよく、好ましい化合物として、キレート化オキシノイド化合物を挙げることができ、更に好適な化合物として下式で表されるものが挙げられる。

【0034】

【化1】



【0035】(式中、Meは金属を表し、nは1～3の整数である。Zは独立にそれぞれの場合において少なくとも2個の縮合芳香族環を持つ核を完成する原子を示す。)

式中の金属としては、キレート形成能のある1～3価金属であればよく、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウムのようなアルカリ金属、マグネシウムやカルシウムのようなアルカリ土類金属、あるいはホウ素やアルミニウムのような3価金属を挙げることができる。また、Zは少なくとも2個の縮合芳香族環を持つ複素環状核を完成する原子を表す。Zが完成する複素環状核としては、例えば、アゾール環やアジン環を挙げることができる。

【0036】前記有用なキレート化オキシノイド化合物としては、アルミニウムトリスオキシシ、マグネシウムビスオキシシ、ビス〔ベンゾ(f)-8-キノリノール〕亜鉛、ビス(2-メチル-8-キノリノール)アルミニウムオキサイド、インジウムトリスオキシシ、アルミニウムトリス(5-メチルオキシシ)、リチウムオキシシ、ガリウムトリスオキシシ、カルシウムビス(5-クロロオキシシ)、ポリ〔亜鉛(II)-ビス(8-

ヒドロキシ-5-キノリノール)メタン〕、ジリチウムエピンドリジオン等が挙げられる。

【0037】また、電子注入性の金属、合金、アルカリ土類金属酸化物と電子伝達性の化合物との混合比(重量比)は、100:1～1:2とすることが好ましい。電子注入性の金属、合金と電子伝達性の化合物との混合層は、2元同時蒸着法により形成するのが好ましい。基板温度は、10～100℃の間で設定すればよい。

【0038】更に他の好ましい例として、電子注入電極層が島状の電子注入域である構成を挙げることができる。ここで、島状とは、例えば図2に示すように、不連続に電子注入性化合物層が形成されていて、この層は有機層の表面を覆いつくすことがないことを意味する。島状電子注入域は、例えば仕事関数3.8eV以下の低仕事関数の金属、酸化物、ホウ化金属、窒化金属、ケイ化金属などを島状に不連続に形成させたものであり、その形状及び大きさについては特に制限はないが、微粒子状または結晶状であって、大きさが0.5nm～5μm程度のものが好ましい。

【0039】また、この電子注入域は、薄膜状を指すも

のでも、孤立原子分散の状態を示すものでもない。上記の低仕事関数の金属又は化合物が、粒子状の形態で導電性薄膜上又は有機化合物層内に分散されている状態を指す。このような分散により、有機化合物層と接触している面積が大きくなり、電子注入性が高まる。

【0040】上記島状電子注入域を構成する低仕事関数の金属及び合金としては、仕事関数3.8 eV以下のものが好ましく、例えば、前記した金属及び合金を挙げることができる。また、低仕事関数の酸化物としては、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の酸化物が好ましく、特にCaO、BaO、SrOなどが好適であり、また、これらと他の金属酸化物との固溶体も好ましく挙げることができる。更に、低仕事関数のホウ化金属や窒化金属としては、例えば希土類のホウ化物、希土類のケイ化物あるいはTiNなどが好ましく挙げられる。

【0041】島状電子注入域の形成方法としては、抵抗加熱蒸着法や電子ビーム蒸着法を採用することができる。後者の場合、高融点のホウ化金属、窒化金属または酸化物を電子ビーム蒸着により島状に不連続に形成させる。

【0042】本発明の有機EL素子においては、陰極が電子注入電極層と非晶質透明導電膜とで構成されているため、劣化し易い電子注入電極層が非晶質透明導電膜で保護されることとなり、電子注入電極層を薄くすることができ、結果として、透明陰極を作成できるという利点を有する。

【0043】また、電子注入電極層が有機層と接することで、電子が有機層に注入される。これにより、陽極側からの正孔の注入と相まってEL素子が形成される。本発明の有機EL素子においては、通常、基板上に陽極を積層しその上に有機層を積層する構成を採用するが、この場合、有機発光層を含む有機層の上に電子注入電極層を形成する。形成方法は、前記のとおりであるが、他の好ましい方法としてスパッタリング法があるが、この手法を用いるに際しては、プラズマにより有機層が損傷を受けないように注意する必要がある。

【0044】＜有機層＞本発明の有機EL素子において、陽極と陰極との間に介在する有機層は、少なくとも発光層を含む。有機層は、発光層のみからなる層であってもよく、また、発光層とともに、正孔注入輸送層などを積層した多層構造のものであってもよい。

【0045】この有機EL素子において、発光層は
(1)電界印加時に、陽極又は正孔輸送層により正孔を注入することができ、かつ電子注入層より電子を注入することができる機能、(2)注入した電荷(電子と正孔)を電界の力で移動させる輸送機能、(3)電子と正孔の再結合の場を発光層内部に提供し、これを発光につなげる発光機能などを有している。この発光層に用いられる発光材料の種類については特に制限はなく、従来有機EL素子における公知のものを用いることができる。

【0046】また、正孔注入輸送層は、正孔伝達化合物からなる層であって、陽極より注入された正孔を発光層に伝達する機能を有し、この正孔注入輸送層を陽極と発光層との間に介在させることにより、より低い電界で多くの正孔が発光層に注入される。その上、電子注入層より発光層に注入された電子は、発光層と正孔注入輸送層の界面に存在する電子の障壁により、この発光層内の界面近くに蓄積されたEL素子の発光効率を向上させ、発光性能の優れたEL素子とする。この正孔注入輸送層に用いられる正孔伝達化合物については特に制限はなく、従来有機EL素子における正孔伝達化合物として公知のものを使用することができる。正孔注入輸送層は、単層のみでなく多層とすることもできる。

【0047】＜陽極＞陽極は、仕事関数が4.8 eV以上の導電性を示すものであれば特に制限はない。仕事関数が4.8 eV以上の金属又は透明導電膜(導電性酸化物膜)又はこれらを組み合わせたものが好ましい。陽極は、必ずしも透明である必要はなく、黒色のカーボン層等をコーティングしてもよい。

【0048】好適な金属としては、例えば、Au、Pt、Ni、Pdを挙げることができ、導電性酸化物としては、例えば、In-Zn-O、In-Sn-O、ZnO-Al、Zn-Sn-Oを挙げることができる。また、積層体としては、例えば、AuとIn-Zn-Oの積層体、PtとIn-Zn-Oの積層体、In-Sn-OとPtの積層体を挙げることができる。

【0049】また、陽極は、有機層との界面が仕事関数4.8 eV以上であればよい。陽極を2層とし、有機層と接しない側に仕事関数4.8 eV以下の導電性膜を用いてもよい。この場合、Al、Ta、W等の金属やAl合金、Ta-W合金等の合金等を用いることができる。また、ドーピングされたポリアニリンやドーピングされたポリフェニレンビニレン等のドーピングされた導電性高分子や、 α -Si、 α -SiC、 α -Cなどの非晶質半導体、 μ C-Si、 μ C-SiC等の微結晶なども好ましく用いることができる。更には、黒色の半導性の酸化物であるCr₂O₃、Pr₂O₃、NiO、Mn₂O₃、MnO₂等を用いることができる。

【0050】陽極の膜厚は、50~300 nm程度とすることが好ましい。膜厚が50 nm未満では、抵抗値が高くなり過ぎる場合がある。一方、300 nmを超えると、有機EL素子において、陽極がパターンされている端で生じる段差により上部の膜、例えば有機層や陰極が段差切れや断線を起こす場合がある。

【0051】＜有機EL素子の構成＞本発明の有機EL素子は、陽極と陰極との間に有機発光層を含む有機層が介在しており、陰極は電子注入電極層と非晶質透明導電膜とによって構成されており、しかも電子注入電極層が有機層と接するという構成を具備していれば、本発明の目的を達成することができるが、更に他の構成を付加し

て、種々の機能を持たせることができる。以下に本発明の有機EL素子を利用した構成を例示する。

【0052】① 透明陽極／有機層／電子注入電極層／非晶質透明電極

② 陽極／有機層／電子注入電極層／非晶質透明電極／カラーフィルター

③ 陽極／有機層／電子注入電極層／非晶質透明電極／色変換層

④ 透明陽極／有機層／電子注入電極層／非晶質透明電極／黒色光吸収層

⑤ 透明陽極／有機層／電子注入電極層／非晶質透明電極／背景色形成層

⑥ 黒色光吸収層／透明陽極／有機層／電子注入電極層／非晶質透明電極

⑦ 背景色形成層／透明陽極／有機層／電子注入電極層／非晶質透明電極

前記①の構成の場合、両方の電極が透明なので、透明表示素子が形成される。

【0053】②や③の構成の場合、陽極を支持基板上に形成し、支持基板とは逆方向に発光の取り出しができるので、カラーフィルターや色変換層上に陽極を形成する必要がない。従って、陽極を形成する際に基板温度が150℃以上となるようなプロセスを採用することができ、陽極の抵抗値を下げる上で大きなメリットがある。また、カラーフィルターや色変換層は陽極形成後に形成されるため、高温プロセスの採用による劣化を心配する必要がない。図3に、②の構成を例示する。なお、ここで、色変換層としては、蛍光性色素を含有する透明性ポリマーからなり、EL発光色を蛍光により別の色に変換するものであることが好ましい。

【0054】また、②や③の構成で、多くの画素を構成させた状態においては、基板上に陽極以外の補助配線やTFT(Thin Film Transister)が形成されるため、基板方向に光を取り出すと、補助配線やTFTが光を遮断し、光取り出しの開口率が落ち、結果としてディスプレイの輝度が小さくなり、画質が落ちるという欠点がある。本発明を用いれば基板とは逆の方向に光の取り出しができるが、この場合には光が遮断されず光取り出しの開口率が落ちない。

【0055】④や⑥の構成においては、画素がオフのときに黒色に見えるので、入射外光が反射せず、ディスプレイのコントラストが向上するという利点がある。図4に、④の構成を例示する。⑤や⑦の構成においては、種々の背景色や図柄を採用することができ、画素がオフのときにも装飾性に優れるディスプレイとすることができる。図5に、⑦の構成を例示する。

【0056】なお、前記②～⑦の構成において、色変換層、カラーフィルター、黒色光吸収層及び背景色形成層は、必ずしも電極に密着する必要はなく、中間層を介在させてもよいし、その効果が発現される限り、図3に示

すように離して設置してもよい。ただし、色変換層やカラーフィルターは光取り出し方向に設置される必要があり、黒色光吸収層や背景色形成層は光取り出し方向とは逆方向に設置される必要がある。

【0057】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明する。

実施例1

<有機EL素子の作製>25mm×75mm×1mmのガラス基板上に、ITOを100nmの膜厚で製膜したものを(ジオマティックス社製)を基板上に導電性薄膜が成膜してあるものとして使用した。次に、これをイソプロピルアルコール中に浸漬し、超音波洗浄を行った後、サムコインターナショナル製の紫外線照射機UV-300を用いて紫外線とオゾンとを併用して30分間洗浄した。

【0058】次いで、このITO薄膜付きガラス基板を、市販の真空蒸着装置の中に入れ、この装置に設置されている基板ホルダーに取り付け、真空槽を 5×10^{-4} Paまで減圧した。なお、あらかじめ真空蒸着装置の抵抗加熱ポートには、Cu配位のフタロシアニン(以下、CuPcと略記する。)、N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-N,N'-ジフェニル-(1,1'-ビフェニル)-4,4'-ジアミン(以下、TPDと略記する。))及び8-キノリノールアルミニウム錯体(アルミニウムトリオキシシ、以下、Alqと略記する。))をそれぞれ200mgずつ入れ、また抵抗加熱フィラメントにはアルミニウム-リチウム合金(Li含量:2重量%)を入れておいた。これらのポートおよびフィラメントを順次加熱することにより、それぞれの成分を蒸着した。

【0059】まず、正孔注入輸送層としてCuPcをITO薄膜付きガラス基板に25nm蒸着し、次に第2の正孔注入輸送層としてTPDを40nm蒸着し、更に発光層としてAlqを60nm蒸着した。次に、形成された積層体の上にマスクを設置し、アルミニウム-リチウム合金を7nm蒸着して電子注入電極層を形成させた。

【0060】次に、上記真空蒸着装置に連結されている別の真空槽の基板ホルダーに基板を移送しセットした。なお、この間真空度は保たれたままである。上記、別の真空槽はDCマグネトロンスパッタリングによりIn-Zn-O系酸化物膜を形成できるように設備されている。In-Zn-O系酸化物膜を形成させるためのターゲットは、 In_2O_3 とZnOとからなる焼結体であり、Inの原子比 $\{ \text{In} / (\text{In} + \text{Zn}) \}$ は0.67である。この真空槽のアルゴンガスと酸素ガスの混合ガス(体積比で1000:2.8)を 3×10^{-1} Paとなるまで導入し、スパッタリング出力を20W、基板温度を室温に設定して膜厚200nmの非晶質透明導電膜を形成させた。なお、In-Zn-O系酸化物膜が非晶質であることは、ITO薄膜が蒸着されていないガラス基

板を用いて上記と同様の方法により積層体を形成し、X線回折により確認した。

【0061】さらに、前記した素子の作成方法と同様の方法を用いて、ITO薄膜付きガラス基板上に直接、電子注入電極層および非晶質透明導電膜を積層した積層体を作成し、波長460nmの光の透過率を計測したところ、63%と高透明のものであった。

【0062】＜有機EL素子の評価＞前記実施例の製造法により形成された非晶質透明導電膜について、三菱油化社製のロレスタFPを用いた四探針法により面抵抗値を調べたところ、 $17\Omega/\square$ であった。そして、膜厚が200nmであるため、比抵抗は、 $3.4 \times 10^{-4}\Omega \cdot \text{cm}$ と低抵抗であることが確認された。

【0063】次に、ITO薄膜を陽極とし、前記非晶質透明導電膜を陰極として、電圧を8V印加したところ、 $3.1\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流密度となり、非晶質透明導電膜側より観測したところ、 $60\text{Cd}/\text{m}^2$ の発光があった。発光は、Alqより生じた緑色発光であった。更に、この素子を大気中、70%RH（相対湿度）の雰囲気中に100時間放置したところ、無発光点は肉眼では観測されず、素子の発光性能も維持されていた

【0064】比較例1

実施例1と同様の方法により有機EL素子を作製した。ただし、In-Zn-O系酸化物膜を形成させる代わりに、市販のITOターゲットを用いて結晶質透明導電膜であるところのITO膜を形成させた。

【0065】その後、実施例1と同様の方法により有機EL素子の性能を評価したところ、面抵抗値は $130\Omega/\square$ であった。そして、膜厚が200nmであるため、比抵抗は、 $2.6 \times 10^{-3}\Omega \cdot \text{cm}$ と高抵抗であることが確認された。次に、この有機EL素子に電圧を8V印加したところ、 $4\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流密度となり、非晶質透明導電膜側より観測したところ、 $60\text{Cd}/\text{m}^2$ の発光があった。発光は、Alqより生じた緑色発光であった。この素子を大気中、70%RHの雰囲気中に100時間放置したところ、無発光点は肉眼で無数確認され、発光欠陥が多いことが確認された。

【0066】以上の結果より、本発明の有機EL素子は、陰極の透明性が高く、かつ陰極を構成する非晶質透明導電膜が低抵抗であるため発光効率が高く、更に非晶質であるため、耐久性に優れ、発光欠陥が生じにくいことが確認された。ところで、電子注入電極層の酸化により発光欠陥が生じることが知られている。本発明の有機EL素子では、電子注入電極層の上に非晶質透明導電膜が形成され、この透明導電膜には結晶粒界が存在しないため、酸素や水分の侵入が防がれ前記の結果となったものと考えられる。

【0067】実施例2

＜有機EL素子の作製＞実施例1で用いたものと同様のITO薄膜付きガラス基板を、実施例1と同様に真空蒸

着装置内の基板ホルダーに取り付け、真空槽を $5 \times 10^{-4}\text{Pa}$ まで減圧した。なお、あらかじめ真空蒸着装置の抵抗加熱ポートには、CuPc、TPD及びAlqをそれぞれ200mgずつ入れ、また抵抗加熱フィラメントにはアルミニウム-リチウム合金（Li含量：2重量%）を入れておいた。

【0068】まず、CuPcをITO薄膜付きガラス基板に25nm蒸着し、次にTPDを40nm蒸着し、更にAlqを60nm蒸着した。次に、形成された積層体の上にマスクを設置し、真空度が $1 \times 10^{-3}\text{Pa}$ となるまで酸素を導入し、バリウム（Ba）を膜厚1.0nm蒸着し、電子注入電極層であるBaOを形成させた。なお、Baは、真空槽中に存在する酸素と反応し、BaO電子注入電極層が形成される。

【0069】次に、上記真空蒸着装置に連結されている別の真空槽の基板ホルダーに基板を移送しセットした。なお、この間真空度は保たれたままである。上記、別の真空槽はDCマグネトロンスパッタリングによりIn-Zn-O系酸化物膜を形成できるように設備されている。In-Zn-O系酸化物膜を形成させるためのターゲットは、 In_2O_3 とZnOとからなる焼結体であり、Inの原子比 $[\text{In}/(\text{In}+\text{Zn})]$ は0.84である。この真空槽のアルゴンガスと酸素ガスの混合ガス（体積比で1000:5.0）を $3 \times 10^{-1}\text{Pa}$ となるまで導入し、スパッタリング出力を20W、基板温度を室温に設定して膜厚200nmの非晶質透明導電膜を形成させた。なお、In-Zn-O系酸化物膜が非晶質であることは、ITO薄膜が蒸着されていないガラス基板を用いて上記と同様の方法により積層体を形成し、X線回折により確認した。

【0070】＜有機EL素子の評価＞この製造法により形成された非晶質透明導電膜について、実施例1と同様に面抵抗値を調べたところ、 $16\Omega/\square$ であった。そして、膜厚が200nmであるため、比抵抗は、 $3.2 \times 10^{-4}\Omega \cdot \text{cm}$ と低抵抗であることが確認された。

【0071】次に、ITO薄膜を陽極とし、前記非晶質透明導電膜を陰極として、電圧を8V印加したところ、 $3.0\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流密度となり、非晶質透明導電膜側より観測したところ、 $80\text{Cd}/\text{m}^2$ の発光があった。発光は、Alqより生じた緑色発光であった。更に、この素子を大気中、70%RHの雰囲気中に100時間放置したところ、無発光点は肉眼では観測されず、素子の発光効率も落ちず、発光性能が維持されていた。

【0072】実施例3

＜有機EL素子の作製＞実施例1で用いたものと同様のITO薄膜付きガラス基板を、実施例1と同様に真空蒸着装置内の基板ホルダーに取り付け、真空槽を $5 \times 10^{-4}\text{Pa}$ まで減圧した。なお、あらかじめ真空蒸着装置の抵抗加熱ポートには、CuPc、TPD及びAlqをそれぞれ200mgずつ入れ、また抵抗加熱フィラメント

にはアルミニウム—リチウム合金 (Li 含量 : 2 重量 %) を入れておいた。

【0073】まず、CuPc を ITO 薄膜付きガラス基板に 25 nm 蒸着し、次に TPD を 40 nm 蒸着し、更に Alq を 60 nm 蒸着した。次に、形成された積層体の上にマスクを設置し、電子注入金属であるマグネシウム (Mg) を蒸着速度 1.4 nm/秒で、電子伝達性化合物である Alq を 0.1 nm/秒で同時に蒸着し、膜厚 10 nm の混合電子注入電極層とした。

【0074】次に、上記真空蒸着装置に連結されている別の真空槽の基板ホルダーに基板を移送しセットした。なお、この間真空度は保たれたままである。上記、別の真空槽は DC マグネトロンスパッタリングにより In-Zn-O 系酸化物膜を形成できるように設備されている。In-Zn-O 系酸化物膜を形成させるためのターゲットは、In₂O₃ と ZnO とからなる焼結体であり、In の原子比 [In / (In + Zn)] は 0.84 である。この真空槽のアルゴンガスと酸素ガスの混合ガス (体積比で 1000 : 5.0) を 3×10^{-1} Pa となるまで導入し、スパッタリング出力を 1 W/cm²、基板温度を室温に設定して膜厚 200 nm の非晶質透明導電膜を形成させた。なお、In-Zn-O 系酸化物膜が非晶質であることは、ITO 薄膜が蒸着されていないガラス基板を用いて上記と同様の方法により積層体を形成し、X 線回折により確認した。

【0075】＜有機 EL 素子の評価＞この製造法により形成された非晶質透明導電膜について、実施例 1 と同様にして面抵抗値を調べたところ、20 Ω/□であった。そして、膜厚が 200 nm であるため、比抵抗は、 4.0×10^{-4} Ω・cm と低抵抗であることが確認された。

【0076】次に、ITO 薄膜を陽極とし、前記非晶質透明導電膜を陰極として、電圧を 8 V 印加したところ、2.9 mA/cm² の電流密度となり、非晶質透明導電膜側より観測したところ、60 Cd/m² の発光があった。発光は、Alq より生じた緑色発光であった。更に、この素子を大気中、70% RH の雰囲気中に 100 時間放置したところ、無発光点は肉眼では観測されず、素子の発光効率も落ちず、発光性能が維持されていた。

【0077】実施例 4

＜有機 EL 素子の作製＞実施例 1 で用いたものと同様の ITO 薄膜付きガラス基板を、実施例 1 と同様に真空蒸着装置内の基板ホルダーに取り付け、真空槽を 5×10^{-4} Pa まで減圧した。なお、あらかじめ真空蒸着装置の抵抗加熱ボートには、CuPc、TPD 及び Alq をそれぞれ 200 mg ずつ入れ、また抵抗加熱フィラメントにはアルミニウム—リチウム合金 (Li 含量 : 2 重量 %) を入れておいた。

【0078】まず、CuPc を ITO 薄膜付きガラス基板に 25 nm 蒸着し、次に TPD を 40 nm 蒸着し、更に Alq を 60 nm 蒸着した。次に、形成された積層体

の上にマスクを設置し、Al-Li 合金を膜厚 2 nm となるように蒸着した。ただし、本実施例においては、島状に不連続になるように蒸着させ、電子注入電極層とした。

【0079】次に、上記真空蒸着装置に連結されている別の真空槽の基板ホルダーに基板を移送しセットした。なお、この間真空度は保たれたままである。上記、別の真空槽は DC マグネトロンスパッタリングにより In-Zn-O 系酸化物膜を形成できるように設備されている。In-Zn-O 系酸化物膜を形成させるためのターゲットは、In₂O₃ と ZnO とからなる焼結体であり、In の原子比 [In / (In + Zn)] は 0.84 である。この真空槽のアルゴンガスと酸素ガスの混合ガス (体積比で 1000 : 5.0) を 3×10^{-1} Pa となるまで導入し、スパッタリング出力を 1 W/cm²、基板温度を室温に設定して膜厚 200 nm の非晶質透明導電膜を形成させた。なお、In-Zn-O 系酸化物膜が非晶質であることは、ITO 薄膜が蒸着されていないガラス基板を用いて上記と同様の方法により積層体を形成し、X 線回折により確認した。

【0080】また、島状電子注入域の形成については、上記の EL 素子の作成方法において、Al-Li 合金を蒸着した段階で止めた積層体を別途作成し、走査型電子顕微鏡により、島状に蒸着されていることを確認した。

【0081】＜有機 EL 素子の評価＞前記実施例の製造法により形成された非晶質透明導電膜について、実施例 1 と同様にして面抵抗値を調べたところ、15 Ω/□であった。そして、膜厚が 200 nm であるため、比抵抗は、 3.0×10^{-4} Ω・cm と低抵抗であることが確認された。

【0082】次に、ITO 薄膜を陽極とし、前記非晶質透明導電膜を陰極として、電圧を 8 V 印加したところ、3.8 mA/cm² の電流密度となり、非晶質透明導電膜側より観測したところ、65 Cd/m² の発光があった。発光は、Alq より生じた緑色発光であった。更に、この素子を大気中、70% RH の雰囲気中に 100 時間放置したところ、無発光点は肉眼では観測されず、素子の発光効率も落ちず、発光性能が維持されていた。

【0083】

【発明の効果】本発明の有機 EL 素子は、低抵抗かつ高透明の陰極を有するため、発光を効率よく素子の両面から取り出すことができる。また、耐久性に優れる。このため、本発明の有機 EL 素子は、たとえば情報機器のディスプレイなどに好適に用いられる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の有機 EL 素子の一例の構成を示す断面図である。

【図 2】 本発明の有機 EL 素子において、島状電子注入域が、非晶質透明導電膜と有機層との界面に存在する場合の一例の構成を示す断面図である。

【図3】 本発明の有機EL素子の利用態様の一例を単純化して示したものであって、非晶質透明導電膜の外側にカラーフィルターを付加した構成を示す断面図である。

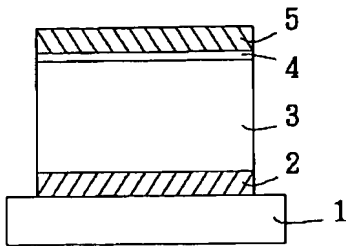
【図4】 本発明の有機EL素子の利用態様の一例を単純化して示したものであって、非晶質透明導電膜の外側に黒色吸収層を備えた構成を示す断面図である。

【図5】 本発明の有機EL素子の利用態様の一例を単純化して示したものであって、透明陽極の外側に背景色形成層を備えた構成を示す断面図である。

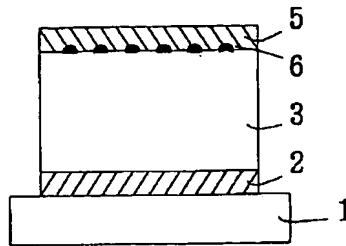
【符号の説明】

- 1：基板
- 2：陽極
- 3：有機層
- 4：電子注入電極層
- 5：非晶質透明導電膜
- 6：島状注入域
- 7：カラーフィルター
- 8：黒色光吸収層
- 9：背景色形成層

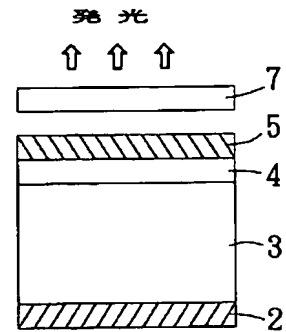
【図1】



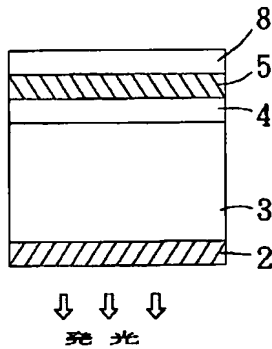
【図2】



【図3】



【図4】



【図5】

